

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**LAMINATED HARD MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF**

Patent Number: JP2138459  
Publication date: 1990-05-28  
Inventor(s): HAYASHI TOKIAKI; others: 01  
Applicant(s):: RAIMUZU:KK  
Requested Patent: ☐ JP2138459  
Application Number: JP19880289735 19881116  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C14/06 ; C01B21/06  
EC Classification:  
Equivalents: JP1878193C, JP5088310B

**Abstract**

**PURPOSE:**To simply produce a laminated hard material with a well adhered multiple coating film having superior oxidation and machining resistances by coating a base material with a multiple coating film having (Ti, Al) N type structure contg. Al whose content has been stepwise or continuously increased from the base material side.

**CONSTITUTION:**Ti and Al are vapor-deposited on a base material and simultaneously the base material is irradiated with nitrogen ions from an ion source. By this ion mixing method, a multiple coating film having (Ti, Al) N type structure contg. Al whose content has been stepwise or continuously increased from the base material side is formed on the base material. The cracking and peeling of the coating film due to an extreme difference in compsn. at the interface between the base material and the coating film is prevented and a laminated hard material suitable for wear resistant parts, a cutting tool, etc., is simply obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-138459

⑤ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月28日

C 23 C 14/06  
C 01 B 21/06

A

8722-4K  
7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 複合硬質材料及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-289735

⑯ 出 願 昭63(1988)11月16日

⑰ 発 明 者 林 常 昭 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑱ 発 明 者 飛 田 修 司 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階 株式会社ライムズ内

⑲ 出 願 人 株式会社ライムズ 東京都港区西新橋1-7-2 虎ノ門高木ビル2階

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合硬質材料及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). 基材上に、該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を被覆したことを特徴とする複合硬質材料。

(2). 基材上にTi及びAlを蒸着すると同時にイオン源より窒素イオンを照射するイオンミキシング法により該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)N系の組成構造を有する複合被膜を形成することを特徴とする複合硬質材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、複合硬質材料及びその製造方法に関し、特に耐酸化性の優れた複合硬質材料及びその製造方法に係わる。

〔従来の技術及び課題〕

耐熱性が高く、硬質であるTiNは、従来より種々の基材上に被覆してその特長である耐熱性、耐摩耗性を基材に付与することが行われ、かつ各方面で実用化されている。特に、高速度鋼、超硬合金にTiN膜を被覆した複合硬質材料は耐摩耗部品、切削工具等で長年に亘って実績を上げてきている。しかしながら、工業的利用の面から更に苛酷な使用条件に耐える複合硬質材料が要望されている。

上述した要望から、最近、Ti(C・N)、(Ti, Hf)N、(Ti, Zr)N等の3元素の複合材料が検討され、夫々の元素の特長を生かした特性を有する材料の開発が行われている。

一方、(Ti, Al)N系の複合材料はAl成分を含むため、高温での酸化条件下で保護膜であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成することにより耐酸化性の向上が確認されており、該複合材料を基材被覆した複合硬質材料は、従来の複合硬質材料(例えば基材上にTiNを被覆したもの)に比べてクレータ

及びフランク摩耗量が少ないため、有望な切削工  
具用材料と考えられている。

しかしながら、(Ti, Al)Nの特定の組成、  
例えば(50at% Ti - 50at% Al)Nの組成の複  
合被膜を所望の基材上に直接被覆すると、基材と  
複合被膜との化学組成、結晶構造の相違からそれ  
らの界面での構成ギャップにより密着性が不十分  
となったり、熱膨張係数のギャップにより熱応力  
下で界面から複合被膜が剥離する等の問題があっ  
た。

本発明は、上記従来課題を解決するためにな  
されたもので、耐酸化性の優れた(Ti, Al)  
N組成を有する複合被膜を基材上にそれら界面で  
のクラックや剥離発生等を招くことなく良好に密  
着させた複合硬質材料、並びにかかる複合硬質材  
料を簡単な工程により製造し得る方法を提供しよ  
うとするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基材上に、該基材側からAl量を段  
階的もしくは連続的に増加させた(Ti, Al)

オンビームを照射する時間を調節することにより  
蒸着組成を制御することが可能となる。また、電  
子ビームを用いる真空蒸着法の場合はダブルハー  
ス方式で電子ビームによりTiとAlを蒸着する  
がTiとAlとを連続的に蒸着することも可能で  
あり、適当な時間間隔をおいて蒸着することも可  
能であり、組成制御も可能である。

前記イオン源より照射する窒素イオンは、蒸着  
と独立して操作することが可能である。このため、  
蒸着量と窒素イオンの相対的な組成比率は自由に  
調節でき、目的とする所定比率の(Ti, Al)  
Nの被膜を形成することが可能であり、組成を段  
階的もしくは連続的に制御することが可能である。

#### 【作用】

本発明によれば、基材上に、該基材側からAl  
量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti,  
Al)N系の組成構造を有する複合被膜を被覆す  
ることによって、基材と接する複合被膜の界面で  
の極端な組成の落差に起因する複合被膜のクラッ  
クや剥離等の発生を防止できると共に基材に対す

N系の組成構造を有する複合被膜を被覆したこと  
を特徴とする複合硬質材料である。

上記基材としては、例えば高速度鋼、超硬合金、  
サーメット等からなるものを挙げることができる。

また、本発明方法は基材上にTi及びAlを蒸  
着すると同時にイオン源より窒素イオンを照射  
するイオンミキシング法により該基材側からAl  
量を段階的もしくは連続的に増加させた(Ti,  
Al)N系の組成構造を有する複合被膜を形成す  
ることを特徴とする複合硬質材料の製造方法であ  
る。

上記Ti、Alの蒸着手段としては、ターゲッ  
トを利用したイオンビームスパッタ法と、電子ビ  
ームによる真空蒸着を挙げることができる。前者  
の方法では、所定の化学組成を有するTi-Al  
合金ターゲットを利用してよく、或いはTi及  
びAl単体の金属ターゲットに順次スパッタイ  
オンビームを照射して合金膜を基材表面に蒸着し  
てもよい。この場合、スパッタイオンビームの加速  
電圧、ビーム電流を調節したり、ターゲットにイ

る密着性を向上できる。また、複合被膜中のAl  
量を基材側から段階的もしくは連続的に増加させ  
ることによって、最上層側の被膜部分中のAlの  
Tiリッチ層への拡散を抑制できるため、目的と  
した耐酸化性及び切削性能を有する複合被膜を基  
材上に被覆した複合硬質材料を得ることができる。

更に、本発明によれば組成制御、組成の段階的  
もしくは連続的な制御が容易なイオンミキシング  
法を採用しているため、既述したような耐酸化性  
及び切削性能を有する複合被膜を基材上に対して  
クラック等を発生せずに良好に密着、被覆した複  
合硬質材料を簡単に製造することができる。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

#### 実施例1

まず、基材としての30×30×2 mmの寸法の高速  
度鋼板を用意し、この板をイオン照射と蒸着機能  
を備えた真空チャンバ内のホルダに保持した。つ  
づいて、このチャンバ内を5×10<sup>-6</sup> torrに真空引  
きした後、イオン源から加速電圧5 kVのArイ

オンを引き出し、前記板に照射して表面清浄化のための前処理を施した。次いで、Ti及びAlをダブルハース方式の電子ビーム蒸着法で、まず前記高速度鋼板にTiを3.0 Å/secの蒸着速度で蒸着しながら、Alを0~3.0 Å/secの蒸着速度で次第に蒸着速度を増大させて、Ti-Alの組成変化がなされた連続膜を形成すると同時にイオン源から窒素イオンを加速電圧10kV、イオン電流密度0.5 mA/cm<sup>2</sup>の条件で引き出し、該連続膜に照射して複合窒化物膜を形成し、最後に(50at%Ti-50at%Al)Nの組成となるように条件をコントロールして厚さが4 μmの複合被膜を形成して複合硬質材料を製造した。

#### 比較例1

前記実施例1と同様な前処理を施した高速度鋼板にダブルハース方式と窒素イオンの照射により厚さ4 μmの(50at%Ti-50at%Al)Nの組成を持つ複合被膜を直接形成して複合硬質材料を製造した。なお、TiとAlの蒸着速度は夫々3.0 Å/sec、窒素イオンの照射を加速電圧10

出したArイオンを照射して前記チップにスパッタ蒸着すると同時に他のイオン源から窒素イオンを加速電圧10kV、イオン電流密度0.5 mA/cm<sup>2</sup>の条件で引き出し、該スパッタ蒸着膜に照射して厚さ2 μmの(75at%Ti-25at%Al)N組成を有する複合窒化物膜を形成した。次いで、この複合窒化物膜に別の50at%Ti-50at%Alのターゲットにスパッタイオン源より加速電圧2.5 kV、イオン電流1.5 Aで引出したArイオンを照射して前記チップにスパッタ蒸着すると同時に他のイオン源から窒素イオンを加速電圧10kV、イオン電流密度0.5 mA/cm<sup>2</sup>の条件で引き出し、該スパッタ蒸着膜に照射して厚さ約2 μmの(50at%Ti-50at%Al)N組成を有する複合窒化物膜を形成して複合硬質材料を製造した。

#### 比較例2

前記実施例2と同様に表面清浄化処理されたTiN膜が被覆された超硬合金チップにスパッタ蒸着と窒素イオンの照射により厚さ4 μmの(50at%Ti-50at%Al)N組成を有する複合窒化

kV、イオン電流密度0.5 mA/cm<sup>2</sup>の条件で行なった。

しかして、真空チャンバから取出した本実施例1及び比較例1の複合硬質材料を切断し、断面をSEMで観察した。その結果、比較例1の複合硬質材料では高速度鋼と複合被膜の界面に僅かであるがマイクロクラックの発生が認められた。これに対し、本実施例1の複合硬質材料では高速度鋼板と複合被膜との界面にも何等の欠陥も観察されず良好な被覆構造を有することが確認された。

#### 実施例2

一般的なCVD法によりTiN膜が被覆された超硬合金チップをイオン照射と蒸着機能を備えた真空チャンバ内のホルダに保持した。つづいて、このチャンバ内を $5 \times 10^{-6}$  torrに真空引きした後、イオン源から加速電圧5 kVのArイオンを引き出し、前記チップ表面に5分間照射して表面清浄化のための前処理を施した。ひきつづき、75at%Ti-25at%Alのターゲットにスパッタイオン源より加速電圧3.5 kV、イオン電流2.0 Aで引

物膜のみを形成して複合硬質材料を製造した。

しかして、本実施例2及び比較例2の複合硬質材料によりH<sub>B</sub>-280のSNCM8鋼をV=180 m/min、f=0.25mm/rev、t=1.5mm(1回の切削時での切り込み量)の条件で切削した時の耐摩耗性を調べた。その結果、本実施例2の複合硬質材料では10分間でV<sub>B</sub>=0.15mmであったが、比較例2の複合硬質材料では10分間でV<sub>B</sub>=0.25mmと劣っており、しかも基材であるTiN被覆超硬合金チップと複合窒化物膜との界面で一部クラックの発生が認められた。

#### 実施例3

30×30×2 mmのTi板を実施例1と同様な表面清浄化処理を施し、電子ビームによるダブルハース方式によりTi、Alの電子ビーム蒸着量をコントロールしながら、同時に窒素イオンを照射して多層の複合窒化物膜を形成した複合硬質材料を製造した。なお、各膜の組成、Ti及びAlの蒸着速度、窒素イオンの照射時の加速電圧、ビーム電流密度を下記第1表に示す。

第 1 表

	組成	Ti蒸着速度	Al蒸着速度	加速電圧	イオンビーム電流密度	膜厚
第1層	Ti N	5.0 Å/sec	-	10KV	0.5mA/cm <sup>2</sup>	1 μm
第2層	(75at%Ti - 25at%M)N	8.5 Å/sec	1.5 Å/sec	10KV	-	1 μm
第3層	(50at%Ti - 50at%M)N	2.5 Å/sec	2.5 Å/sec	10KV	-	3 μm

(Ti, Al) N系の組成構造を有する複合被膜を被覆した複合硬質材料について説明したが、基材の種類や結晶構造等により該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に減少させた(Ti, Al) N系の組成構造を有する複合被膜を基材上に被覆したり、Al量を段階的もしくは連続的に増減させた複合被膜を基材上に被覆してもよい。

#### 【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば耐酸化性の優れた(Ti, Al) N組成を有する複合被膜を基材上にそれら界面でのクラックや剥離発生等を招くことなく良好に密着させた耐摩耗部品や切削工具等に好適な複合硬質材料、並びにかかる複合硬質材料を簡単な工程により製造し得る方法を提供できる。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

#### 比較例 3

30×30×2 mmのTi板を実施例1と同様な表面清浄化処理を施した後、該Ti板上に上記第1表の第3層目の膜形成と同様な方法により厚さ3 μmの(50at%Ti - 50at%Al) N組成を有する複合窒化物膜を直接形成して複合硬質材料を製造した。

しかして、本実施例3及び比較例3の複合硬質材料を夫々空气中で1700℃、300時間の酸化試験を行ない、酸化増量を調べた。その結果を下記第2表に示した。

第 2 表

	酸化増量
実施例 3	20 μg / cm <sup>2</sup>
比較例 3	95 μg / cm <sup>2</sup>

上記第2表から明らかなように、本実施例3の複合硬質材料は耐酸化性が極めて優れていることがわかる。

なお、上記実施例では基材上に該基材側からAl量を段階的もしくは連続的に増大させた。